

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В.П. Хейдоров, Г.Ю. Чалый, А.С. Критченков

КИНЕТИКА КОНСЕКУТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Сообщение I.

Витебский государственный медицинский университет.

Представлены математические уравнения, описывающие взаимосвязь изменения концентрации веществ стадий консекутивных реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика находит все более глубокое применение во многих разделах химии и химического производства, она широко проникает в биологию, медицину, геохимию, фармакологию, фармацию и т.д. В химической кинетике значительное место занимают консекутивные реакции, когда образование конечного продукта из исходных веществ происходит не непосредственно, а через один или несколько более или менее неустойчивых промежуточных продуктов. Подавляющее большинство химических реакций протекает через ряд последовательных стадий, по тому или иному механизму. Промежуточные вещества могут состоять из обычных молекул, в дальнейшем вступающих в реакцию, в других случаях промежуточными продуктами являются свободные атомы или радикалы, обладающие по сравнению с валентнонасыщенными молекулами повышенной химической активностью.

При кинетическом изучении сложных реакций применяют принцип независимости, являющийся одним из постулатов химической кинетики: если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону и протекает независимо от других реакций. Полное изменение системы представляет сумму этих независимых изменений.

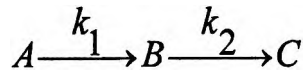
Принцип независимости, безусловно, не является всеобщим, так как известно взаимное влияние реакций, при сопряженных и других процессах. Однако, во многих случаях принцип независимости подтверждается опытом и плодотворно применяется на практике.

Изучение кинетики консекутивных реакций составляет весьма важную задачу, такие реакции представляют большой теоретический и экспериментальный интерес не только в чистой химии и химической технологии синтеза и превращения химических соединений, но и в других областях исследований. Например, в живых клетках многие биохимические реакции, в том числе и метаболизм лекарственных веществ, протекают через ряд последовательных реакций.

В химической кинетике используется математический аппарат для обработки экспериментальных данных, для теоретических обобщений, для интерпретации кинетических закономерностей, механизма реакций и для прогнозирования процессов[1,2,3].

Точное математическое решение уравнений протекающих химических превращений, полученных в режиме кинетических закономерностей реакций через несколько стадий с использованием основного закона кинетики представляет не простую, а подчас сложную математическую задачу, которую затруднительно решить даже с использованием современных вычислительных машин. Но поиск возможностей математических решений кинетики конкретных химических реакций вызывает интерес у исследователей, которые занимаются изучением закономерностей кинетики химических реакций.

В настоящем сообщении приводятся результаты работы по выводу математических уравнений, описывающих протекание химических превращений и расчета кинетических параметров отдельных стадий химического процесса. Была поставлена задача составить математическое решение кинетики реакции, протекающей через стадии:



В начальный момент времени ($t=0$) вещество А в систему не поступает и его концентрация в моль равна $a_0=A$. Только вещество А является единственным источником веществ В и С. Следовательно, а, b и с – это соответственно концентрации веществ А, В и С в любой момент времени t, а сумма $a+b+c=a_0$.

К моменту времени t вещества А осталось $(a-x)$ моль, соответственно, появилось $(x-y)$ моль вещества В и y моль вещества С.

Применяя основной закон кинетики и принцип независимости получаем систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (1)$$

Получаем простейшее уравнение первого порядка. После интегрирования будем иметь

$$a-x = ae^{-k_1 t} \quad (2)$$

Скорость превращения вещества В равна

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \quad (3)$$

Подставляя в уравнение(3) выражение(2), получим

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1 ae^{-k_1 t} - k_2(x-y) \quad (4)$$

$$\text{или} \quad \frac{d(x-y)}{dt} + k_2(x-y) = k_1 ae^{-k_1 t} \quad (5)$$

Если обозначить $x-y=z$, то выражение(5) примет вид неоднородного линейного дифференциального уравнения первого порядка (оно содержит искомую функцию z и ее производную z' только в первой степени):

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = k_1 ae^{-k_1 t} \quad (6)$$

Общее решение неоднородного линейного уравнения можно найти методом Эйлера. Умножив обе части уравнения(6) на

$$\mu(t) = e^{k_2 t}$$

$$\text{получим уравнение} \quad \frac{dz}{dt} e^{k_2 t} + k_2 z e^{k_2 t} = k_1 a e^{(k_2 - k_1)t} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что левая часть этого выражения представляет собой полную производную от функции $ze^{k_2 t}$, поэтому выражение (7) можно переписать в виде

$$\left[ze^{k_2 t} \right]' = k_1 a e^{(k_2 - k_1)t} \quad (8)$$

Интегрируя выражение (8) в пределах от 0 до t и принимая во внимание, что $t=0, z=0$, получим уравнение

$$ze^{k_2 t} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right] \quad (9)$$

Решая уравнение (9) относительно z и подставляя вместо z его значение $x-y$, находим

$$x - y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (10) значение x из уравнения (2) получим следующее уравнение

$$y = a \left(1 - e^{-k_1 t} \right) - a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (11)$$

или

$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (12)$$

Таким образом, получили математические уравнения, отражающие взаимосвязь изменения концентрации веществ стадий процесса $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Полученные математические выкладки будут использованы в дальнейшей работе для раскрытия содержания кинетики консективных реакций, для разработки программы и кинетической модели и для изучения возможности их использования при обосновании экспериментальных данных кинетики и механизма конкретных химических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т.// Кинетика гомогенных химических реакций. – М. ВШ., 1978. 367 с.
2. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. Математические модели кинетики химических реакций.// Международная конф. «Математика. Компьютер. Образование.» - Москва – Пущино, 20-25/1 – 2003. с.238.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.// Курс химической кинетики. – М. ВШ., 1984. 463 с.

SUMMARY

V.P. Kheidorov, G.Yu. Chaly, A.S. Kritchenkov
THE KINETICS OF CONSECUTIVE REACTIONS.

Mathematical equations describing interconnection of concentration changes in substances at all stages of consecutive reactions are presented.